

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10 SEP 2004

REC'D 21 SEP 2004	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Aktenzeichen: 103 41 952.7

Anmeldetag: 11. September 2003

Anmelder/Inhaber: Lurgi AG, 60295 Frankfurt/DE

Bezeichnung: Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten und ein Verfahren zu seiner Herstellung

IPC: C 08 G, C 07 D, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
 Der Präsident
 Im Auftrag

Stemme

5 Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten und ein Verfahren zu seiner Herstellung

- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten, das ein wertvoller Ausgangsstoff für die Herstellung von organischen Carbonaten ist, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Zwischenproduktes.
- 15 Dimethylcarbonat und Diphenylcarbonat sind Zwischenprodukte der chemischen Industrie, die in einer Vielzahl von Anwendungsbereichen eingesetzt werden. So ist Dimethylcarbonat ein Ausgangsmaterial für aromatische Polycarbonate. Dimethylcarbonat wird mit Phenol zum Diphenylcarbonat umgeestert und in einer Schmelzpolymerisation mit Bisphenol zum aromatischen Polycarbonat umgesetzt (Daniele Delledonne; Franco Rivetti; Ugo Romano: "Developments in the production and application of dimethylcarbonate" Applied Catalysis A: General 221 (2001) 241 – 251). Dimethylcarbonat kann zur Verbesserung der Oktanzahl von Benzin eingesetzt werden und umweltproblematische Zuschlagstoffe wie MTBE ersetzen (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dabei ist vor allem die leichte biologische Abbaubarkeit, die Ungiftigkeit und die gute Anwendbarkeit als Zuschlagstoff in Benzin zu nennen. Dimethylcarbonat hat eine Reihe von Anwendungen in der chemischen Synthese. Bei Temperaturen bei oder unter der Siedetemperatur von 90°C kann Dimethylcarbonat als Methoxylierungsmittel verwendet werden. Bei höheren Temperaturen um 160°C lässt sich Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel einsetzen (Pietro Tundi; Maurizio Selva: "The Chemistry of Dimethyl Carbonate" Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706 – 716).
- 35 Die bis ca. 1980 gebräuchliche Methode zur Herstellung von Dimethylcarbonat war die Alkoholyse von Phosgen mit Methanol (US 2,379,740, Pittsburgh Plate Glass Company 1941) oder (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technolo-

- 5 gy, 3rd Edition, Volume 4, 758). Die Toxizität des Phosgens und das Entstehen von korrosivem Chlorwasserstoff stehen einer umweltbewußten kommerziellen Verwendung im großen Maßstab allerdings entgegen.

- 10 Der zur Zeit hauptsächlich eingesetzte Prozess ist die Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff an einem Kupferchloridkontakt, beschrieben in US 5,210,269 von Enichem (1993). Diese oxidative Carbonylierung verläuft über Kupfermethoxychlorid und eine anschließende Reaktion mit Kohlenmonoxid zu Dimethylcarbonat. Das Hauptproblem dieses Prozesses ist die Deaktivierung des Katalysators durch Wasser. Der desaktivierte Katalysator muss auf-
- 15 wendig regeneriert oder der Wassergehalt im Reaktor klein gehalten werden.

- Eine Variante der oxidativen Carbonylierung ist eine zweistufige Reaktion über Methylnitrit. In einem Vorreaktor wird Methylnitrit aus Methanol, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff synthetisiert, wobei Wasser als Nebenprodukt entsteht. Nach
- 20 Entfernung des Wassers wird gasförmiges Methylnitrit in einem Festbettreaktor an einem Palladiumchloridkatalysator mit CO zu Dimethylcarbonat umgesetzt; das entstehende NO wird im Kreis geführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass der Umgang mit korrosivem Stickstoffmonoxid gefährlich ist.

- 25 Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat ist die Umesterung eines zyklischen Carbonats mit Methanol. Verfahren mit Ethylen- oder Propylencarbonat als Ausgangsmaterial sind bekannt (US 4,734,518 Texaco 1988; US 4,691,041 Texaco 1987). Ausgehend vom zyklischen Carbonat kann durch eine Umesterung mit Methanol das Dimethylcarbonat und gleichzeitig
- 30 jeweils ein Mol des entsprechenden Diols synthetisiert werden. Die Alkylencarbonate lassen sich einfach darstellen. Der Nachteil dieser Methode ist die Coproduktion von Diolen bei der Herstellung des Dimethylcarbonats.

- Die direkte Alkoholyse von Harnstoff mit Methanol ist eine weitere Möglichkeit
- 35 zur Herstellung von Dimethylcarbonat. Die Synthese verläuft in zwei Schritten über den Carbamatsäuremethylester zum Dimethylcarbonat. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch das gebildete Ammoniak stark gehemmt. Zur verbesser-

- 5 serten Synthese wurden daher chemische und physikalische Methoden vorge-
 schlagen, um das entstehende Ammoniak zu entfernen.

Auch eine Fällung des entstehenden Ammoniaks durch BF_3 wurde erfolgreich
durchgeführt (US 2,834,799; 1958), ist jedoch angesichts der entstehenden
10 Salzfrachten unwirtschaftlich.

Das Entfernen des Ammoniaks (US 4,436,668; BASF1984) durch Zugabe von
inertem Gas in einer zweiten Stufe lieferte bislang nur ungenügende Umsätze
und Selektivitäten. Zur Verbesserung des Prozesses wurde eine zweite Stufe
15 mit einem Katalysator-Reaktanden Dialkyl-isozyanat-alkoxyzinn (US 5,565,603;
Exxon 1996; US 5,561,094; Exxon 1996) eingesetzt, der durch Methanol in situ
hergestellt wird. Als Nachteil ist die Bereitstellung und Aufarbeitung des Kataly-
sator-Reaktanden zu nennen.

20 Eine Alternative zur direkten Synthese ist der Einsatz eines zyklischen Carbo-
nats (US 5,489,702 Mitsubishi Gas Chemical 1996; US 5,349,077; Mitsubishi
Gas Chemical 1994). Hier wird in einem ersten Schritt ein Diol mit Harnstoff
umgesetzt und ein zyklisches Alkylencarbonat mit 5 bzw. 6 Ringatomen synthe-
tisiert. Im zweiten Prozessschritt wird das Alkylencarbonat mit Methanol um-
25 geestert. Das Diol kann anschließend im Kreislauf gefahren werden.

Die bei der Alkoholyse hergestellten Zwischenprodukte müssen anschließend
mit Methanol umgeestert werden, um das Dimethylcarbonat als Produkt zu er-
halten. Die Umesterung ist eine katalysierte Reaktion. Als heterogene Katalysa-
30 toren werden basische Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. Oxide eingesetzt. Bei-
spiele für Alkali- oder Erdalkalimetalle in Zeolithen sind in US 6,365,767 der
Exxon, Beispiele für Metalloxide sind in US 6,207,850 Mobil Oil genannt. Ver-
fahren zur Umesterung von Ethylen- und Propylencarbonaten mit Alkoholen in
Gegenstrom-Festbett-Rohrreaktoren mit homogenen oder heterogenen Kataly-
35 satoren (US 5,231,212; Bayer 1993; US 5,359,188; Bayer 1994) sowie ein Ver-
fahrenspatent zur Synthese über Epoxide mit anschließender Umesterung an
bifunktionellen Katalysatoren (US 5,218,135; Bayer 1993) sind ebenfalls bereits

5 bekannt. Die Umesterung von zyklischen Carbonaten mit Alkoholen in einer
Reaktivdestillation ist beschrieben (US 6,346,638; Asahi Kasei Kabushiki Kais-
ha 2002). Eine Reaktivextraktion mit Kohlenwasserstoffen oder Benzin als Pha-
se zur Aufnahme des Dimethylcarbonats und einer polaren Phase aus Alkylen-
carbonat zur Aufnahme der Alkohole ist aus der US 5,489,703 bekannt.

10

Nur wenige dieser prinzipiell möglichen Synthesewege sind für eine technische
und wirtschaftliche Realisierung aussichtsreich. Bei geforderten großen Mengen
an Dimethylcarbonat kommen nur solche Verfahren in Betracht, die auch die
notwendigen Rohstoffe in genügender Menge preiswert zur Verfügung haben.

15

In den letzten Jahren wurde deshalb verstärkt daran gearbeitet, die Herstellung
von organischen Carbonaten, vorzugsweise Dimethylcarbonat, basierend auf
Harnstoff und Methanol technisch durchzuführen. Trotz zahlreicher Entwicklun-
gen besitzen die bisher beschriebenen Verfahren zum Teil erhebliche Nachtei-
le, so dass eine elegante technische Route zur Gewinnung von organischen

20

Carbonaten wie DMC noch aussteht.

Als nachteilig erweist sich bei den bisher beschriebenen Verfahren:

25

- Die Reaktion von Harnstoff mit Methanol verläuft über die Zwischenstufe
des Carbamates.

- Während der Reaktion wird Ammoniak abgespalten, welches entfernt
werden muss.

30

- Die Reaktion verläuft wegen der unzureichenden Ammoniakabtrennung
nur zu geringen Umsatzgraden.

35

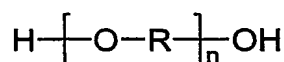
- Ammoniak kann prinzipiell durch verschiedene Methoden aus dem Reak-
tionsgemisch entfernt werden, jedoch wird bei den aus dem Stand der
Technik bekannten Verfahren hierbei ein zu entsorgender Feststoff ge-
bildet oder ein großer Teil des eingesetzten Methanols mit ausgetragen.

- 5 - Große Mengen von Methanol müssen im Kreislauf gefahren werden.
- Ein für DMC entwickeltes Verfahren lässt sich nicht ohne Weiteres auf die Synthese anderer Carbonate ausweiten.

- 10 Ein diese Nachteile überwindendes Verfahren ist in der gleichzeitig eingereichten deutschen Patentanmeldung (internes Aktenzeichen L 1 P 21 / 20030014) beschrieben. In diesem Verfahren wird ein polymeres Zwischenprodukt eingesetzt, das einen so hohen Siedepunkt hat, dass es auch bei der notwendigen Austreibung des Ammoniaks durch Strippen mit Gas oder Dampf bzw. durch
- 15 Anlegen eines Vakuums nicht mit entfernt wird. Dieses für die Herstellung von organischen, aliphatischen und aromatischen Dicarbonaten einsetzbare Zwischenprodukt besteht aus verschiedenen organischen Carbonaten und Carbamaten polymerer Alkohole und hat den besonderen Vorteil, dass es eine Mischung sein kann, deren Eigenschaften durch Auswahl der Komponenten und
- 20 deren Anteile optimal auf die Erfordernisse des Verfahrens eingestellt werden kann. Dieses Zwischenprodukt und seine Herstellung sind Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

- 25 Das Zwischenprodukt ist eine Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten, die durch Umsetzung von Harnstoff, einem substituierten Harnstoff, einem Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate (Alkyl-, Aryl-Reste wie Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Benzyl-)

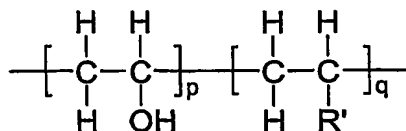
- mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykolen, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I
- 30



(Formel I)

- 35 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- 5 oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II



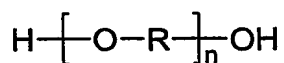
(Formel II)

- 10 in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

- 15 oder mit Mischungen dieser Verbindungen, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators unter Entfernung des dabei frei werdenden Ammoniaks bzw. Amins bei einer Reaktionstemperatur von mindestens 100°C vorzugsweise bei etwa 200°C, und einer Reaktionszeit von etwas fünf Stunden erhältlich ist

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten besteht darin, dass Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate (Alkyl-, Aryl-Reste wie Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Benzyl-)

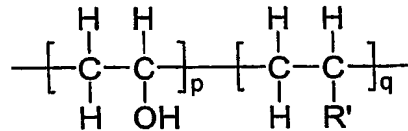
- 25 • in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykolen, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



(Formel I)

- 30 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- 5 oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II



(Formel II)

- 10 in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

- 15 oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysator zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt, das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird und

- 20 • in einer zweiten Stufe (Umesterung) die Carbonate und Carbamate der polymeren Alkohole enthaltende Mischung mit einem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung von deren Carbonaten und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt wird.

- 25 Bisher werden für die Herstellung des Zwischenproduktes Carbamat nach dem Stand der Technik monomeres Glykol und monomere Diole mit Harnstoff eingesetzt (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dies erfolgt in der ersten Stufe, um daraus die Carbonate dieser Alkohole zu erzeugen.

- 30 Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass der Einsatz von polymeren Alkoholen (Polyolen) eine Reihe von wesentlichen Vorteilen gegenüber dem Stand der Technik aufweist.

- 5 • Polymere Alkohole und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate besitzen einen wesentlich höheren Siedepunkt als die bisher im Stand der Technik beschriebenen Monoalkohole, Diole und die daraus gebildeten Carbonate und Carbamate. Dies führt dazu, dass bei der Entfernung des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks durch Strippen oder Vakuum ein fast
- 10 vollständiger Umsatz bei gleichzeitig minimalen Verlusten an diesen höher siedenden Alkoholen und Carbonaten bzw. Carbamaten erreicht wird. Dies ist bei Einsatz der nach dem Stand der Technik bekannten Methoden nicht möglich, da beim Strippen auch hohe Anteile der dort verwendeten Alkohole und des Glykolcarbonates bzw. Diolcarbonates mit aus dem Reaktionsgemisch ausgetrieben werden.
- 15 • Polymere Alkohole besitzen auf Grund ihres wasserähnlichen polaren Aufbaus eine höhere Löslichkeit für Harnstoff, substituierte Harnstoffe, Salze und Ester der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate als die bisher verwendeten langkettigen Monoalkohole bzw. Diole, so dass die Umsetzungen in homogener Lösung durchgeführt werden können. Durch die Veränderung der Kettenlänge n und der Größe der Nebengruppen R lassen sich die Löslichkeit und gleichzeitig der Siedepunkt der Mischung gezielt einstellen. Außerdem sind polymere Alkohole bei Temperaturen, bei denen
- 20 vergleichbar lange Monoalkohole bzw. Diole bereits fest sind, noch flüssig.
- 25 • Darüberhinaus haben diese Hilfsstoffe eine einstellbare Viskosität, sind wenig korrosiv und eignen sich somit besonders für eine Kreislauffahrweise. Ferner sind sie nicht toxisch und damit umweltneutral
- 30 • Polymere Alkohole besitzen eine deutlich höhere chemische, thermische und mechanische Stabilität als die bisher verwendeten Stoffe, was für eine Rückführung (Kreislauffahrweise) der dieser Alkohole nach der Rückbildung in der zweiten Stufe von großem Vorteil ist, da die Verluste an polymeren Alkoholen aufgrund von Zersetzungs- bzw. thermischen Crackprozessen
- 35 minimal sind.

- 5 • Normalerweise würde man nicht daran denken, polymere Alkohole für den Zweck der Zwischenproduktbildung einzusetzen, denn polymere Alkohole sind Mehrkomponentenmischungen, die sich verfahrenstechnisch schwieriger handhaben lassen als reine Hilfsstoffe. Die bei Einsatz von polymeren Alkoholen anfallende Mehrkomponentenmischung bereitet in der Regel bei der Weiterverarbeitung Schwierigkeiten. Gerade aber durch den Einsatz von polymeren Alkoholen kann hier ein verfahrenstechnischer Vorteil erzielt werden. Denn es hat sich überraschend gezeigt, dass es gar nicht notwendig ist, die anfallende Mehrkomponentenmischung aufzuarbeiten, sondern dass man sie direkt der zweiten Stufe (Umesterung) zuführen kann, ohne dass hierdurch Nachteile entstehen. Denn in der Umesterung mit niederen Alkoholen oder Phenolen bilden sich alle anfänglich vorhandenen polymeren Alkohole genau wie die üblicherweise verwendeten Monoalkohole bzw. Diole vollständig zurück. Diese können dann wieder der ersten Stufe zugeführt werden (Kreislauffahrweise).

20

Die Vorteile des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zwischenprodukts sind:

- 25 - Die erhaltenen Zwischenprodukte haben hohe Siedepunkte, wodurch ein breiter, technisch nutzbarer Bereich für die freie Einstellung von Druck und Temperatur zur Anpassung an die Herstellung verschiedener organischer Carbonate bzw. Carbamate zur Verfügung steht;
- 30 - Dadurch ist die Einstellung eines hohen Strippgasstromes zur Ammoniakentfernung bzw. Aminentfernung möglich.
- 35 - Umsetzung von Harnstoff, substituierten Harnstoffen, Salzen und Estern der Carbamidsäure und ihre N-substituierten Derivate mit polymeren Alkoholen zu hochsiedenden Carbonaten und Carbamaten in einer Stufe.

- 5 - Hohe Umsätze und Ausbeuten durch simultanes Entfernen (Strippen mit Gas und/oder Dampf bzw. Anlegen von Vakuum) des bei der Reaktion entstehenden Ammoniaks bei minimalen Verlusten von Alkoholen, Carbonaten und Carbamaten.
- 10 - Die Reaktion erfordert keinen Katalysator. Jedoch kann durch den Einsatz basischer Katalysatoren eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht werden.

15 Die Wirksamkeit des hier vorgestellten neuen Verfahrens zur Herstellung von organischen Carbonaten bzw. Carbamaten soll anhand einiger Beispiele verdeutlicht werden.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in vorteilhafter Weise bei Temperaturen zwischen 100 und 270 °C durchgeführt. Dabei wird unter Normaldruck oder Unterdruck und Zudosierung eines zum Austreiben des gebildeten Ammoniaks geeigneten Gases oder Dampfes in Gegenwart von Katalysatoren gearbeitet. Hierfür sind alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate der ersten und zweiten Hauptgruppe oder der 1. Bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, basische Zeolithe oder polymere Ionenaustauscher als Katalysatoren geeignet. Beispielsweise sind Magnesium- oder Zinkkatalysatoren, die sowohl als Oxid oder auch als Acetat eingesetzt werden können katalytisch wirksam. Eine wichtiger Einflußgröße ist die Entfernung des Ammoniaks durch Strippen mit Gas, Dampf oder Vakuum.

30 In einer zweiten Stufe kann die erfindungsgemäß hergestellten Mischung weiter umgesetzt werden, z.B. kann mit einem Alkohol oder mit einem Phenol in Anwesenheit eines basischen Katalysators umgeester werden, um ein organisches Carbonat herzustellen.

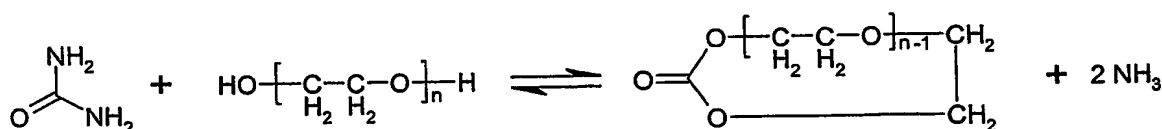
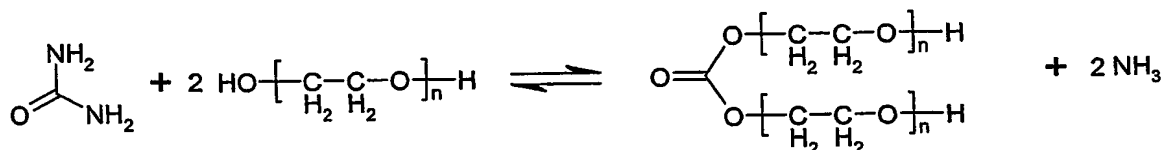
35 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Versuche im einzelnen erläutert.

5 Versuchsaufbau und Durchführung

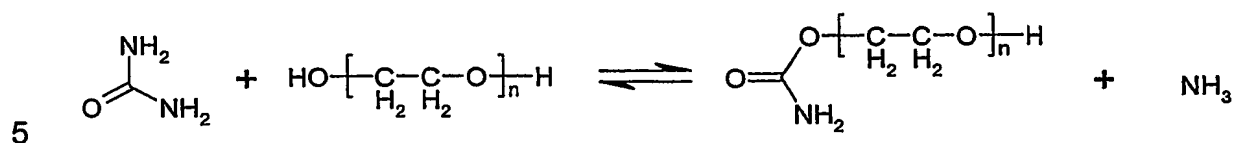
- Alle Versuche zur Umsetzung des in einem polymeren Alkohol gelösten Harnstoffes wurden in einem 150 ml Glasdoppelmantelreaktor mit Heizmantel, Begasungseinrichtung und Rückflusskühler durchgeführt. Ein Tropfenabscheider vor dem Eintritt in den Rückflusskühler verhinderte den Austrag von mitgerissener Flüssigkeit. Als Strippgas wurde Stickstoff eingesetzt. Vakuum konnte über eine angeschlossene Membranpumpe eingesetzt werden. Proben wurden diskontinuierlich gezogen.

15 Untersuchungen mit Polyethylenglykol

- Polyethylenglykol ist als Reaktand geeignet, da er eine Reihe interessanter Eigenschaften aufweist. Die Umsetzung dieses zweiwertigen Alkohols mit Harnstoff kann prinzipiell zwei Produkte erzeugen. Diese beiden langkettigen Carbonate sind:



- Beide Carbonate eignen sich für die Umesterung in der zweiten Stufe mit Methanol zum gewünschten Produkt. Die Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion zum zyklischen Carbonat wahrscheinlicher ist, da die Reaktion in einem Verhältnis von 1 Mol Harnstoff zu 1 Mol Polyethylenglykol abläuft. In beiden Fällen ist das Carbamat als Zwischenprodukt zu beobachten:



Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren

10 Die in der Patentliteratur genannten Katalysatoren umfassen eine Reihe von Metalloxiden. In den erfindungsgemäß durchgeführten Versuchen kamen pulverförmige Oxide und Acetate zum Einsatz. Diese wurden in Massenverhältnissen zwischen 5 und 25 Gewichtsprozent eingesetzt. Titandioxid, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Magnesiumacetat wurden als mögliche Katalysatoren untersucht.

15 Dabei zeigten sich nur geringe Unterschiede in den Reaktionsverläufen für diese verschiedenen Katalysatoren. Die Reaktionsgeschwindigkeit war auch bei 150°C sehr gering und selbst nach 16 Stunden kein Ende der Umsetzung absehbar. Die Beschleunigung der Reaktion war bei Magnesiumacetat, Magnesiumoxid und Zinkoxid nahezu gleich groß. Diese Verbindungen zeigten eine
20 deutlich bessere katalytische Aktivität als Titanverbindungen.

Eine Erhöhung der Katalysatormenge wurde untersucht, brachte aber nicht den erhofften Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit. Bei 150°C war so gut wie kein Unterschied zwischen den Versuchen mit 6 bzw. 20 g Magnesiumacetat zu erkennen. Auch bei höherer Temperatur von 200°C war nach einer anfänglich schnelleren Produktentwicklung kein gravierender Unterschied in der erhaltenen Produktmenge zu erkennen.

30 Variation der Temperatur

Vorversuche an Reaktionen von Harnstoff mit Polyethylenglykol haben gezeigt, dass unterhalb von etwa 140°C so gut wie keine Reaktion zu beobachten ist. Als minimale Versuchstemperatur wurden daher 150°C gewählt. Bei den Versuchen mit Titandioxid wurde ein eher moderater Stickstoffvolumenstrom zum
35

- 5 Austreiben des Ammoniaks verwendet. Ein deutlicher Einfluss der Reaktions-
temperatur beim Anheben des Levels von 150 auf 200°C ist im Verlauf des zeit-
lichen Konzentrationsverlaufes des Polyethylenglykols nicht zu erkennen. Es
zeigte sich, dass bei 200°C nach ca. 5 Stunden ein nahezu vollständiger Um-
satz erreicht wurde, während bei 150°C sehr wenig Produkt entstanden ist.

10

Einsatz von Vakuum oder Strippgas (Stickstoff)

- 15 Als Haupteinflussparameter für die Umsetzung von Harnstoff mit Polyethylen-
glykol wurde das Austreiben des gebildeten Ammoniaks aus der Reaktionsmi-
schung durch Vakuum oder Strippen mit Stickstoff identifiziert. Das Arbeiten
unter Vakuum wurde mit zwei Versuchen bei einem Druck von 300 mbar unter-
sucht. Es konnte eine merkliche Verbesserung des Umsatzverhaltens im Ver-
gleich zur Reaktion ohne Austreiben des gebildeten Ammoniaks bei Umge-
bungsdruck festgestellt werden. Noch bessere Ergebnisse ergaben sich bei der
20 Begasung der Reaktionsmischung mit Stickstoff. Eine Variation des Volumen-
stroms zeigte einen deutlichen Einfluss auf die Umsetzung von Harnstoff mit
Polyethylenglykol.

- 25 Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist die Gewinnung einer Mischung
hochmolekularer organischer Carbonate und Carbamate möglich, die als Hilfs-
stoffe oder Zwischenprodukte für eine Reihe von chemischen Synthesen, z.B.
für die Herstellung organischer Carbonate eingesetzt werden können.

- 30 Eine wichtige Einflußgröße für die Erzielung hoher Umsätze ist der Volumen-
strom des Strippgases. Bei ausreichend hohen Volumenströmen ist die Entfer-
nung des Ammoniaks nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

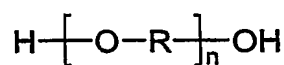
- 35 Die Umsetzung der in der ersten Stufe erzeugten Mischung von Carbonaten
bzw. Carbamaten der polymeren Alkohole mit Methanol verläuft mit einem basi-
schen Katalysator bei Anwendung eines leicht erhöhten Drucks von ca. 6 bar
bei einer Temperatur von ca. 140°C relativ schnell ab. Das Gleichgewicht ist
nach weniger als 1 Stunde im Batchbetrieb eingestellt. Als Katalysator wurde

- 5 ein quaternäres Ammoniumsalz eingesetzt, welches gute katalytischen Eigenschaften zeigte. Noch höhere Reaktionsgeschwindigkeiten wurden durch Verwendung von Magnesiummethylat erreicht.

- 10 Bei einer Koppelung beider Verfahrensstufen wird der als Hilfsalkohol verwendete polymere Alkohol nach Abtrennung des Dimethylcarbonats oder des Diphenylcarbonats in die erste Verfahrensstufe zurückgeführt. Durch die Führung des Verfahrens im Kreislauf werden Verluste des polymeren Hilfsalkohols vermieden, so dass das Verfahren als außerordentlich wirtschaftlich anzusehen ist.

5 Patentansprüche:

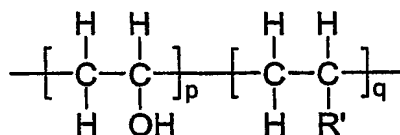
- 10 1. Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung von Harnstoff, einem substituierten Harnstoff, einem Salz oder Ester der Carbamidsäure oder einem ihrer N-substituierten Derivate mit polymeren mehrfunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykole, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I



(Formel I)

- 20 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten;

- oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II



(Formel II)

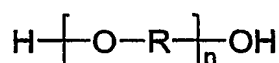
25

- in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten,

- 30 - oder mit Mischungen dieser Verbindungen, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators hergestellt werden.

- 5 2. Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten und Carbamaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate

- 10 - in einer ersten Stufe mit polymeren multifunktionalen Alkoholen wie Polyalkylenglykole, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I

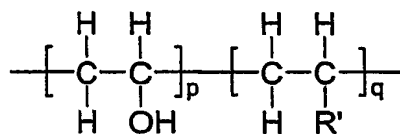


(Formel I)

- 15 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II

20



(Formel II)

- 25 in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten,

25

- oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden Katalysators zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt,
- 30 - und gleichzeitig das dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wird,

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Umsetzung zum erfindungsgemäßen Zwischenprodukt bevorzugt bei Temperaturen zwischen 100°C ° und 270°C durchgeführt wird.
- 10 4. Verfahren nach den Ansprüchen 2 und 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate mit Elementen der Gruppen Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, des Periodischen Systems,, basische Zeolithe, polymere Ionenaustauscher oder Tetraalkylammoniumsalze oder Triphenylphosphine oder tertiäre Amine als Katalysatoren eingesetzt werden.

15

5 Lurgi AG
Lurgiallee 5
60295 Frankfurt am Main

10

Zusammenfassung:

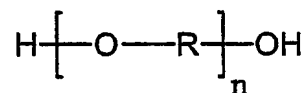
Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten und ein Verfahren zu seiner Herstellung

20

Es wird ein Zwischenprodukt bestehend aus einer Mischung von organischen Carbonaten und Carbamaten und ein Verfahren zu seiner Herstellung beschrieben, bei dem Harnstoff, ein substituierter Harnstoff, ein Salz oder Ester der Carbamidsäure oder eines ihrer N-substituierten Derivate

25

- in einem Polyalkylenglykol, Polyester-Polyol oder einem Polyether-Polyol der allgemeinen Formel I



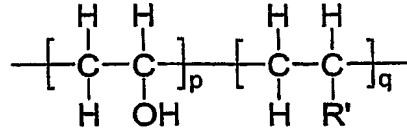
30

in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

- oder in einem vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkohol der allgemeinen Formel II

35

5



in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 – 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 – 20 bedeuten

10

- oder in Mischungen dieser Verbindungen gelöst, mit einem die Ammoniakabspaltung begünstigenden, alkalischen Katalysator zu einer Carbonate und Carbamate enthaltenden Mischung umgesetzt und der dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas entfernt wird.

15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.